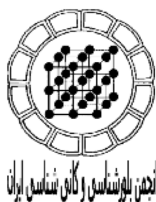
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

سال بیست و سوم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۴، از صفحهٔ ۲۶۹ تا ۲۷۶



طیف‌بینی رامان و پراش پرتو ایکس کانسنگ گرافیت، مجموعه سوریان

فرید مُر، زهرا غلامی [*]، سینا اسدی

بخش علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(دریافت مقاله: ۹۳/۲/۳، نسخه نهایی: ۹۳/۴/۷)

چکیده: مجموعه‌ی آتشفشانی-رسوبی سوریان در لبه‌ی شرقی پهنه‌ی دگرگونی- ماگمایی سنندج-سیرجان در جنوب غرب ایران قرار گرفته است. گرافیت شیست فراوان‌ترین واحد سنگ‌شناختی این مجموعه است و به‌دلیل بالا بودن عیار گرافیت (بیشینه ۵۰٪) دارای ارزش اقتصادی است. کانی‌های باطله در کانسنگ گرافیت، عبارتند از کوارتز، مسکوویت، کلینوکلر، پلاژیوکلاز، زیرکن و ایلمنیت. آشکار بودن قله‌ی G در مرتبه‌ی اول جابه‌جایی طیف رامان (حدود cm^{-1} ۱۵۸۷) و فاصله‌ی بین صفحه‌ای (فاصله d) ۳٫۳۵ آنگستروم، نشان-دهنده‌ی کانی گرافیت کاملاً بلورین با ساختار منظم در این مجموعه است. رابطه‌ی خطی بین دمای دگرگونی و پارامتر R_1 و R_2 رامان، گرافیت را به یک زمین‌دماسنج دقیق تبدیل کرده است. با استفاده از این زمین‌دماسنج دمای دگرگونی در مجموعه‌ی سوریان، گستره‌ی دمایی ۲۳۴ تا ۲۵۸ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهد که با بررسی‌های پیشین صورت گرفته در منطقه و تعیین شرایط دما و فشار در حد رخساره دگرگونی شیست سبز تا آمفیبولیت زیرین این مجموعه همخوانی دارد.

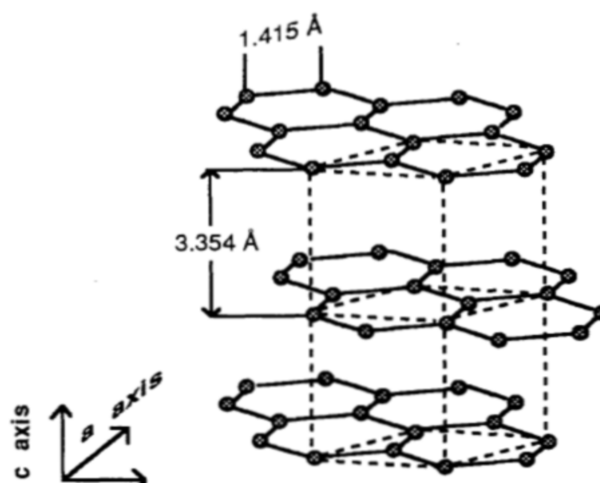
واژه‌های کلیدی: *گرافیت؛ طیف رامان؛ پراش پرتو ایکس؛ زمین‌دماسنج؛ دگرگونی؛ مجموعه‌ی سوریان.*

مقدمه

کانی گرافیت یک چندگون (allotrop) کربن با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد است. آرایش اتم‌های کربن در یک شبکه‌ی شش‌گوش (شکل ۱) و پیوندهای کووالانسی درون-لایه‌ای، گرافیت را یکی از پایدارترین و واکنش‌ناپذیرترین مواد طبیعت تبدیل کرده است، به‌طوری که این کانی می‌تواند تا دمای $^{\circ}C$ ۲۲۰۰ ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خود را حفظ کند. پیوندهای ضعیف واندروالس بین لایه‌ای کربن، باعث کاهش سختی گرافیت (۱ تا ۲ در مقیاس موس) شده و آن را به یک روان‌کننده‌ی مناسب در صنعت تبدیل کرده است. این کانی به دلیل دارا بودن الکترون‌های جابه‌جا شده (delocalized) و متحرک، در ساختار اتمی خود، از رسانندگی الکتریکی و گرمایی خوبی برخوردار است [۱-۳].

سازوکارهای اصلی تشکیل ذخایر گرافیت شامل دو فرآیند نهشت از شاره‌ی کربن‌دار و گرافیتی شدن می‌شود [۴]. گرافیتی شدن مواد کربن‌دار که در دگرگونی ناحیه‌ای یا مجاورتی رخ می‌دهد، به تولید گرافیت از تبدیل شیمیایی مواد آلی (جامد، مایع، گاز) و یا تغییر شکل فیزیکی مواد کربنی با ساختار نامنظم به مواد با ساختار منظم، می‌شود [۵]. با افزایش درجه‌ی دگرگونی مواد کربنی نخست به گرافیت بی‌شکل تبدیل شده و سپس در شرایط دما و فشار در رخساره‌های بالاتر دگرگونی، گرافیت بی‌شکل به گرافیت با ساختار بلورین تبدیل می‌شود [۶]. بنابراین سنگ‌های دگرگونی مانند انواع شیست، آمفیبولیت و گنیس، سنگ‌های اصلی در برگیرنده ذخایر بزرگ گرافیت هستند[۷].

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۳۸۵۷۵۵۴۸۰، پست الکترونیکی: Gholami.zahra1989@gmail.com



شکل ۱ آرایش اتم‌های کربن در یک شبکه هگزاگونال و تشکیل یکایاخته گرافیت [۳].

هدف اصلی این پژوهش تعیین درجه‌ی بلوری شدن کانی گرافیت، نوع و درصد ناخالصی‌های کانسنگ گرافیت، تشخیص نوع گرافیت با ساختار بلوری منظم از گرافیت‌های با ساختار بلوری نامنظم و براورد دمای فرآیند گرافیتی شدن در مجموعه‌ی آتشفشانی – رسوبی سوریان است. در این راستا بررسی‌های میکروسکوپی، طیف‌سنجی رامان و پرتوسنجی پراش پرتو ایکس به کار گرفته شدند.

بیشترین استفاده‌ای که از تجزیه پراش پرتو ایکس می‌شود اندازه‌گیری فاصله‌ی بین صفحات (فاصله d) در ساختار اتمی مواد است که با استفاده از آن می‌توان گرافیت‌های کاملاً بلورین را از مواد کربن‌دار با ساختار نامنظم تشخیص داد [۵]. استفاده از طیف‌سنجی رامان راهکاری مناسب برای تعیین درجه و دمای گرافیتی شدن است که با استفاده از محاسبه نسبت‌های R_1 و R_2 محاسبه شده و بر اساس مساحت و شدت قله‌های D_1، D_2 و G، بنابر رابطه ۱ و ۲) و موقعیت و شدت قله‌های رامان D_1، D_2 و G به کارگرفته می‌شود.

روش بررسی

در بازدید صحرایی از منطقه، نمونه‌برداری از بخش شرقی حفره‌ی معدنی مس جیان که دارای بیش‌ترین رخنمون گرافیت‌شیست است، انجام شد. نمونه‌های کانسنگ گرافیت بر مبنای رنگ و دارا بودن بیش‌ترین میزان مواد کربنی انتخاب شدند و برای تجزیه‌ی پراش پرتو ایکس (XRD) به آزمایشگاه سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی شمال غرب کشور ارسال شدند. طیف‌سنجی رامان از این نمونه‌ها نیز در آزمایشگاه رامان بخش فیزیک دانشگاه تربیت مدرس انجام شد.

بحث و بررسی

موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی مجموعه آتشفشانی– رسوبی سوریان

منطقه‌ی مورد بررسی بخشی از مجموعه‌ی آتشفشانی – رسوبی سوریان در شمال‌شرق شیراز (بوانات) است. این منطقه در ۵۳°۴۵ً – ۵۳°۴۰ً طول شرقی و ۳۰°۲۰ً-۳۰°۱۵ً عرض شمالی قرار دارد (شکل ۲).

مجموعه‌ی آتشفشانی – رسوبی سوریان در لبه‌ی شرقی منطقه‌ی ماگمایی دگرگونی سنندج – سیرجان واقع شده است. بر اساس پیشینه‌ی زمین دینامیکی پهنه‌ی سنندج - سیرجان، در این منطقه در بازه‌ی زمانی نئوپروتروزوئیک تا دونین یک حوضه‌ی سکویی حاشیه قاره‌ای کششی قرار داشته که با نازک شدگی پوسته در پالئوزوئیک پایینی همراه بوده است [۸]. از اواخر پالئوزوئیک بالایی تا تریاس میانی، پهنه‌ی سنندج-سیرجان با پدیده کافتش و نهشت کربنات‌ها، گدازه‌های بالشی و برش‌های همزمان با رسوب‌گذاری همراه بوده است، که نشانگر رژیم زمین‌ساختی کششی و جدایش بلوک ایران مرکزی از گندوانا و گسترش بستر اقیانوس نئوتتیس است [۹]. پس از این مرحله با شروع فرورانش پوسته‌ی اقیانوسی نئوتتیس به زیر صفحه عربی، تقریباً ۳ مرحله دگرگونی و دگرشکلی همزمان با فرورانش و ایجاد کمربندهای مزدوج و دگرگونی ناشی از برخورد (کرتاسه بالای) در منطقه رخ داده است [۱۰]. بنابر بررسی‌های اسدی و همکاران (۲۰۱۳)، دگرگونی در این منطقه تا حد رخساره ی شیست سبز-آمفیبولیت زیرین است [۱۱]، که منجر به تشکیل واحدهای سنگی گرافیت‌شیست، کلریت-شیست، میکاشیست و عدسی‌های کوارتزی در منطقه شده-

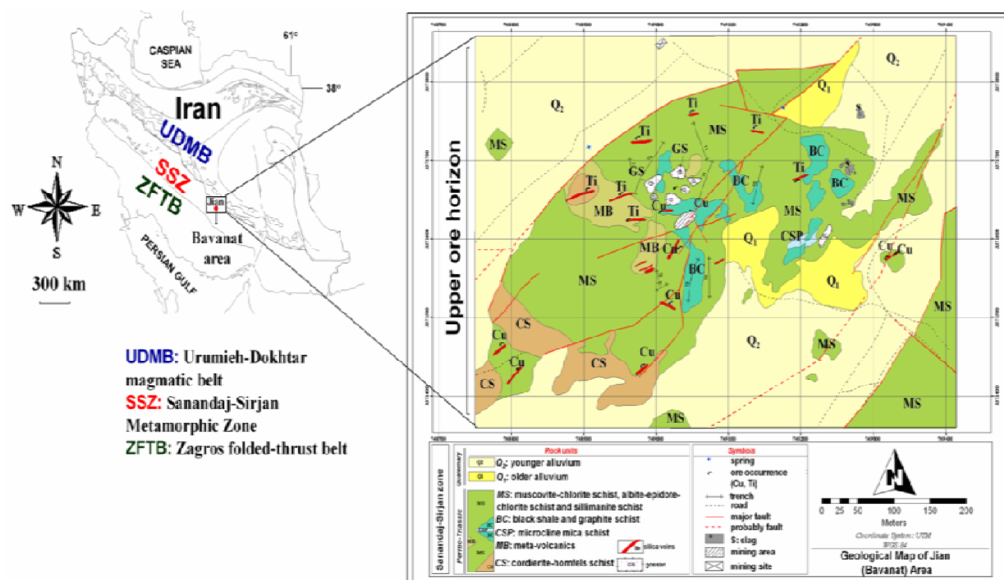
است. گرافیت‌شیست یکی از واحدهای سنگ‌شناختی غالب در مجموعه سوریان است که فراوانی کانی گرافیت در آن (عیار بیش از ۵۰٪)، این مجموعه را به عنوان یک ذخیره‌ی کانسنگ گرافیت معرفی می‌کند.

پراش پرتو ایکس

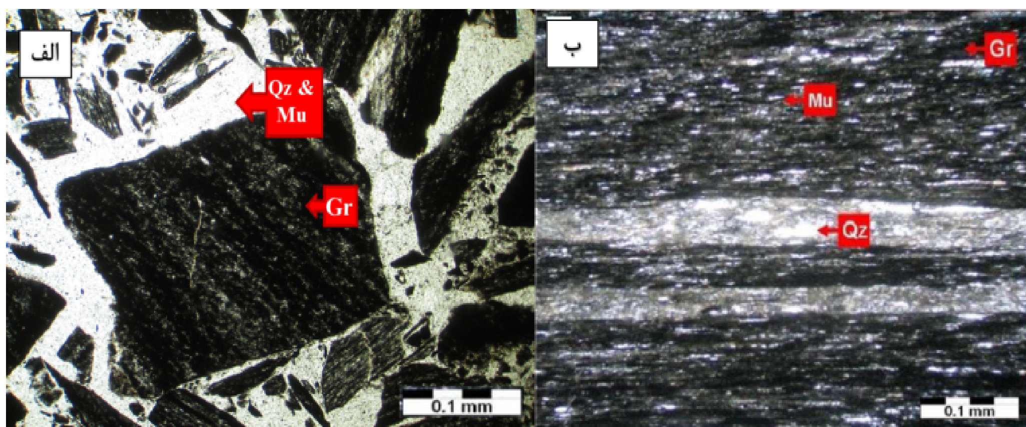
بررسی‌های کانی‌شناختی، با استفاده از پراش پرتو ایکس انکساری و پس از آن‌که نمونه‌های پودر شده، از غربال ۲۵۰ میکرومتر عبور داده شدند، و با استفاده از (Bruker -D8 Advanced و با مشخصات step increment: 0.05° and Cu- kα filter) انجام شد. مشاهدات میکروسکوپی و بررسی‌های پراش پرتو ایکس، نشان داد که گرافیت فراوان‌ترین کانی در گرافیت‌شیست‌هاست. این کانی به صورت پولک‌های درشت (شکل۳ الف) همراه با سایر کانی‌های ورقه‌ای، برگ‌وارگی سنگ را تشکیل داده است (شکل۳ ب).

کوارتز و مسکوویت به‌عنوان مهم‌ترین کانی‌های باطله تحت تاثیر دگرگونی ناحیه‌ای و عملکرد شاره‌های دگرگون-گرمابی ثانویه، دگرسان شده‌اند. سایر کانی‌های موجود در کانسنگ گرافیت عبارتند از کلینوکلر، آلبیت، زیرکن و ایلمنیت (جدول ۱).

طیف‌های پراش پرتو ایکس، تمام نمونه‌های گرافیت شیست را در ۲۶٫۶° : ~۲θ، d: ۳٫۳۵ Å و یا کمتر از این میزان نشان می‌دهند (شکل ۴، الف و ب) که نشان دهنده‌ی کاملاً بلوری بودن گرافیت این نمونه‌هاست[۵].



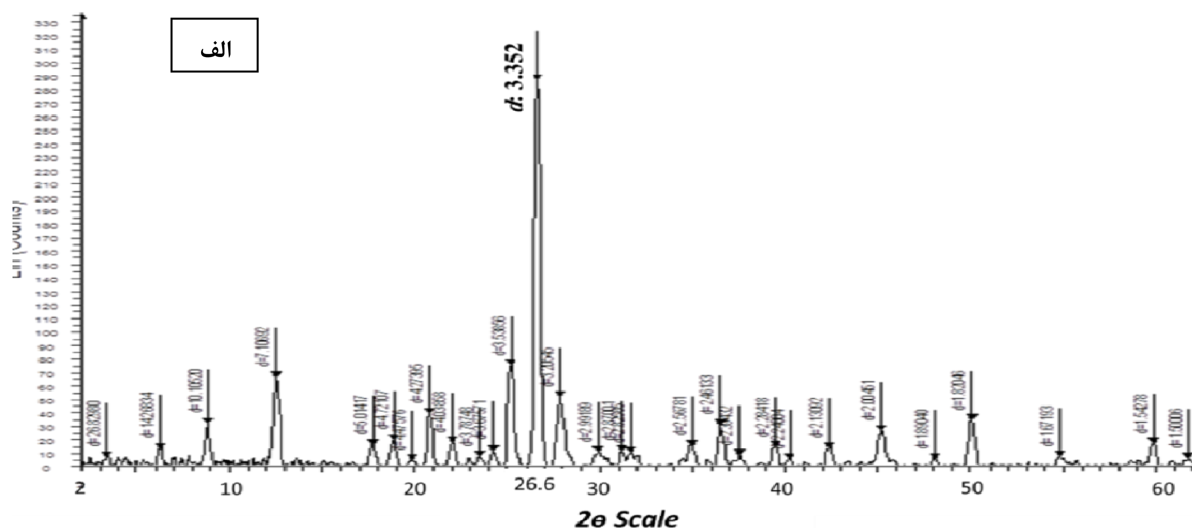
شکل ۲ نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه‌ی بوانات [۱۱].

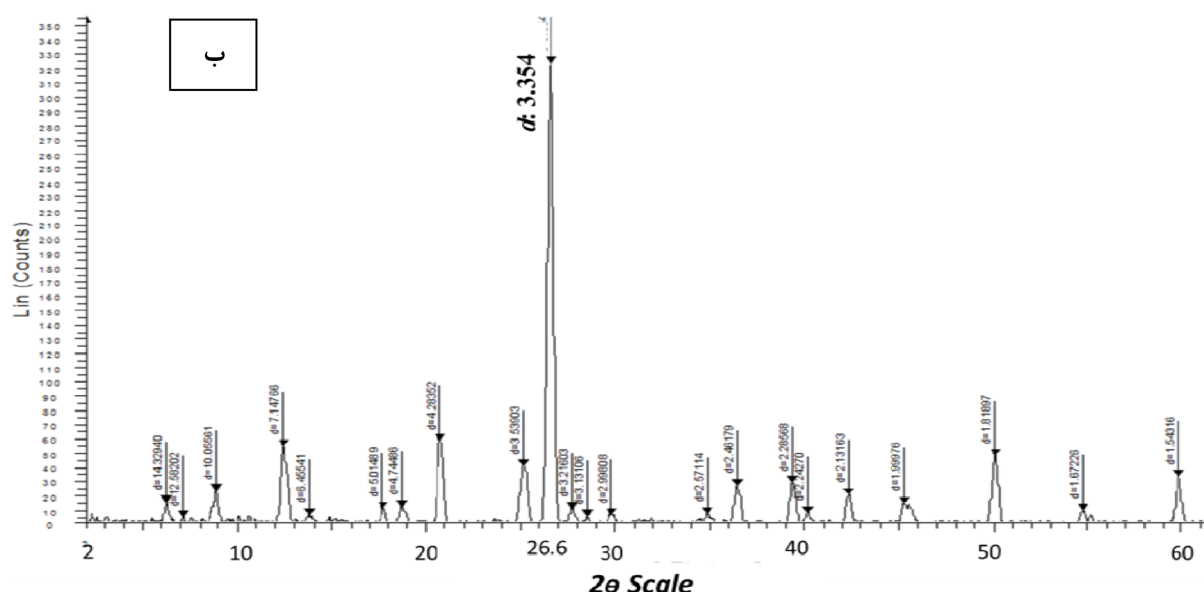


شکل ۳ مقطع میکروسکوپی از کانسنگ گرافیت، الف- پولک‌های درشت گرافیت در زمینه‌ای از کوارتز و مسکوویت، ب- شیست‌وارگی در واحد گرافیت شیست با فراوانی کانی گرافیت، کوارتز و مسکوویت. Qz: کوارتز، Gr:گرافیت، Mu: مسکویت.

جدول ۱ درصد فراوانی کانی‌های موجود در نمونه‌های کانسنگ گرافیت با استفاده از روش تجزیه پراش پرتو ایکس.

	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
Graphite	۲۵	۴۸٫۲	۴۹٫۳	۳۵٫۸
Muscovite	۱۸٫۲	۱۵٫۹	۱۳٫۱	۲۳٫۶
Clinochlore	۱۸	۱۲٫۵	۱۴٫۵	۱۶٫۲
Quartz	۳۴٫۴	۱۴٫۶	۱۴٫۲	۱۵٫۸
Albite	۴٫۶	۸	۸٫۸	۸٫۴
Zircon	۰٫۸	۰٫۷	۰٫۲	۰٫۱
Ilmenite	۰٫۱	۰٫۱	-	۰٫۱





شکل ۴ نتایج تجزیه پراش پرتو ایکس نمونه‌های کانسنگ گرافیت، در هر دو نمونه الف و ب، نمونه گرافیت d: ۳٫۳۵ آنگستروم را نشان می‌دهد که کاملاً بلوری بودن این کانی را تایید می‌کند [۵].

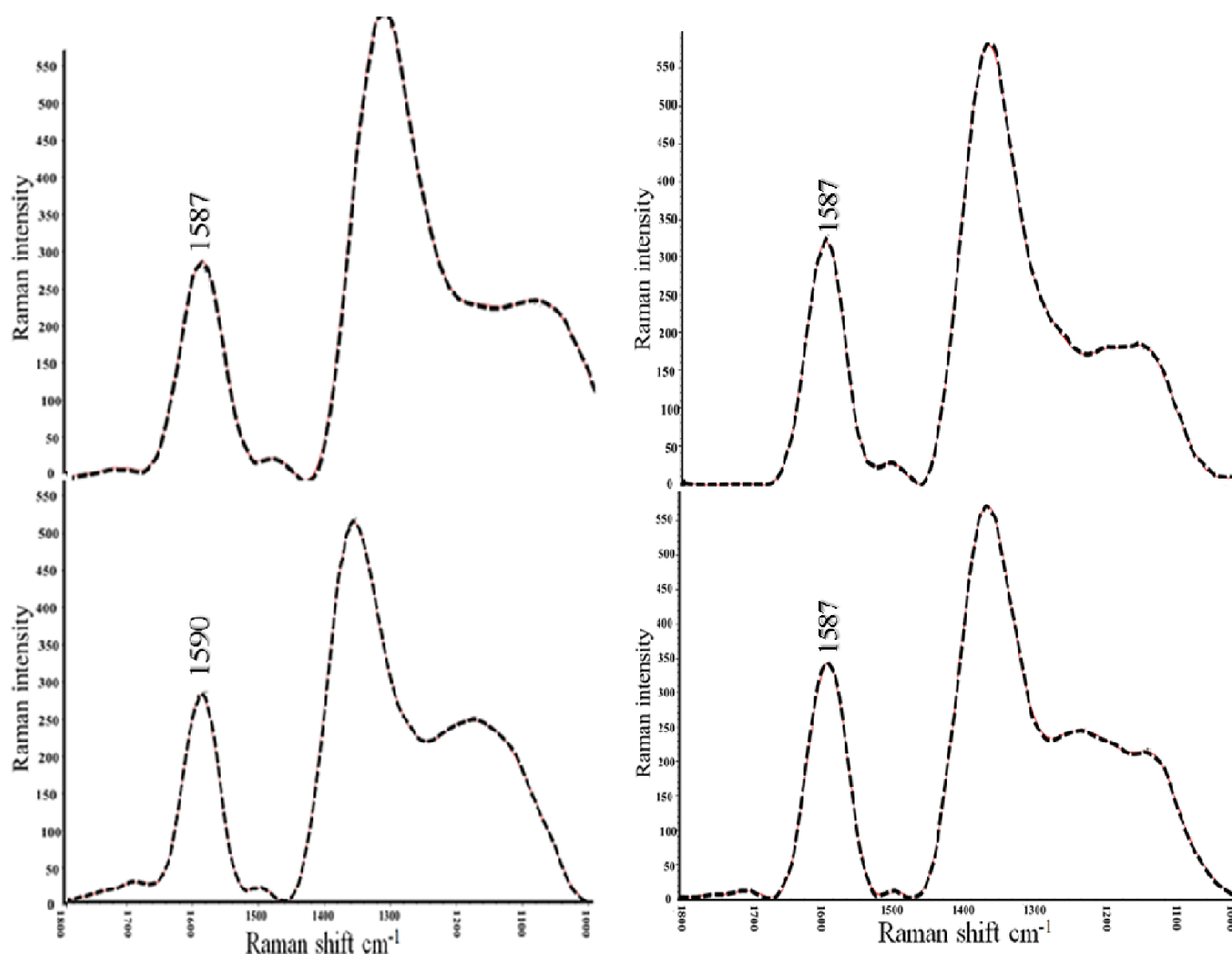
طیف‌سنجی رامان

تمام نمونه‌های گرافیت شیست منطقه در مرتبه‌ی اول (First Order) طیف رامان، در جابه‌جایی رامان تقریباً ۱-cm ۱۵۸۷ (نوار G) قله‌ی روشنی را نشان می‌دهند. این نمونه‌ها در جابه‌جایی رامان تقریباً ۱-cm ۱۶۲۰ هیچ‌گونه قله‌ای را نشان نمی‌دهند (شکل۵).

نسبت‌های R_1 و R_2 رامان محاسبه شده برای نمونه‌های گرافیت به ترتیب در گستره‌ی بین ۱٫۶۶ تا ۲٫۰۹ و ۰٫۷۴ تا ۰٫۷۷ را شامل می‌شوند (جدول ۲). دمای دگرگونی نیز در گستره‌ی بین ۲۳۴٫۱۶ تا ۲۵۸٫۲۱ اندازه‌گیری شد (شکل ۵، الف و ب).

از روش‌های تجزیه‌ای مختلفی برای تعیین مشخصات مواد کربن‌دار از جمله گرافیت استفاده شد. این روش‌ها عبارتند از اندازه‌گیری بازتابش نوری [۱۲]، طیف‌سنجی فروسرخ [۱۳]، پراکندگی پراش نوترونی [۱۴]، پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی رامان.

در آزمایش‌های معمول پراش پرتو ایکس، بازتاب از صفحه‌ی (۰۰۲) برای گرافیت‌های با ساختار منظم و تابش Cu*Ka* ˚ ۶.۶ :□۲، اطلاعات فاصله‌ی بین صفحه‌ای (فاصله *d*) به‌دست می‌آید که با استفاده از آن می‌توان گرافیت‌های کاملاً بلورین با *d*: ۳٫۳۵ ˚A را از مواد کربنی نامنظم با ˚A ۳٫۳۵ ‹ *d* تشخیص داد [۵].



شکل ۵ طیف‌های رامان نمونه‌های گرافیت شیست.

جدول ۲ نتایج داده‌های طیف‌سنجی رامان نمونه‌های گرافیت شیست و محاسبات R_1، R_2 و دما (T °C).

	موقعیت G	شدت رامان G	موقعیت D_1	شدت رامان D_1	R_1	R_2	T(°C)
نمونه ۱	۱۵۸۷	۲۹۰	۱۳۵۵	۵۳۰	۱٫۸۲	۰٫۷۵	۲۵۴
نمونه ۲	۱۵۸۷	۳۴۳	۱۳۵۷	۵۷۰	۱٫۶۶	۰٫۷۴	۲۵۸٫۲۱
نمونه ۳	۱۵۹۰	۳۱۰	۱۳۵۵	۶۵۰	۲٫۰۹	۰٫۷۷	۲۳۴٫۱۶
نمونه ۴	۱۵۹۲	۳۷۰	۱۳۵۶	۶۶۵	۱٫۷۹	۰٫۷۵	۲۵۳٫۰۹

گرافیت‌های با ساختار کاملاً بلورین در مرتبه‌ی اول طیف رامان (cm^{-1} ۱۰۰۰ تا cm^{-1} ۱۸۰۰جابه‌جایی رامان) در جابه‌جایی رامان تقریباً cm^{-1} ۱۵۸۰ قله واضحی را نشان می‌دهند که همان نوار G است. این نوع گرافیت در جابه‌جایی رامان تقریباً cm^{-1} ۱۶۲۰(نوار D_2) قله ضعیف‌تری نسبت به نوار Gرا نشان می‌دهد [۱۵].

پارامترهای R_1 و R_2 بنابر رابطه‌ی (۱) و (۲) محاسبه می‌شوند و در تعیین درجه‌ی دگرگونی به کار می‌روند.

$$R_2 = (D_1/G + D_1 + D_2)_A \qquad (1)$$

$$R_1 = (D_1/G)_H \qquad (2)$$

شاخص A و H به ترتیب نشان دهنده‌ی مساحت قله و بیشترین شدت قله است[۱۶].

بیساک و همکاران [۱۷] برای اولین بار با استفاده از داده‌های رامان مواد کربن‌دار، دماسنج دگرگونی دقیقی را تعریف کردند.

بنابر بررسی‌های رال و همکاران [۱۵]، با استفاده از رابطه‌ی (۳)، دمای دگرگونی و فرایند گرافیتی شدن محاسبه می‌شود.

$$T\,(^{\circ}C) = 737.3 + 320.9\,R_1 - 1067\,R_2 - 80.638\,R_1^2$$

رابطه (۳)

فرآیند گرافیتی شدن مواد کربنی به شدت به دمای دگرگونی وابسته است و رابطه‌ی خطی موجود بین دمای دگرگونی و پارامتر R_2 طیف رامان، گرافیت را به یک دماسنج دگرگونی قابل اعتماد تبدیل کرده است. این دماسنج به ویژه کاربرد گسترده‌ای در نمونه‌هایی که در گستره‌ی دمایی کمتر از ۱۰۰ تا ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تشکیل شده‌اند، دارد. در این گستره با افزایش دما، پارامتر R_2 کاهش می‌یابد [۱۵].

برداشت

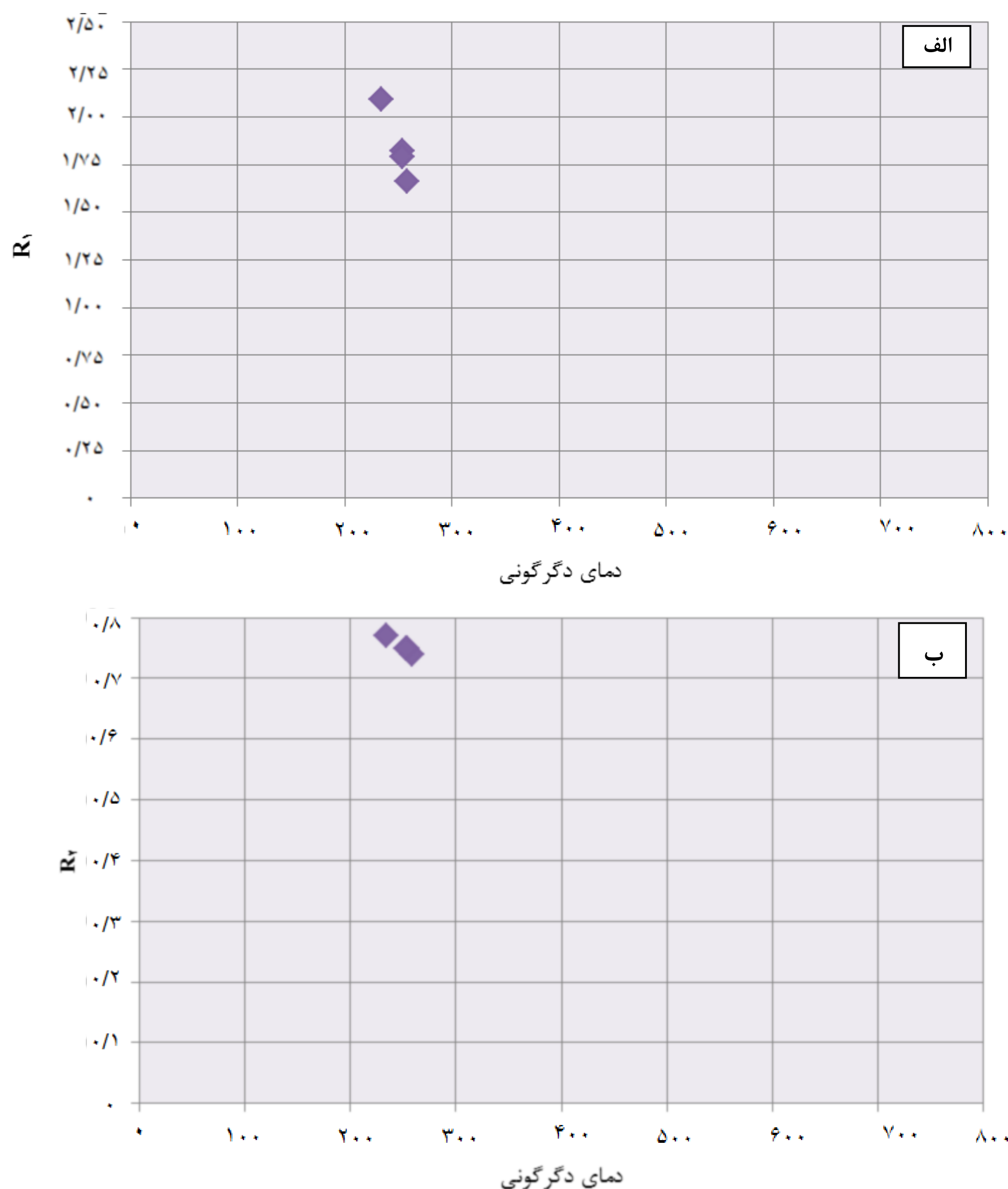
شواهد کانی‌شناختی و پراش پرتو ایکس نشانگر عیار بالای گرافیت در گرافیت‌شیست‌های رخنمون شده در مجموعه‌ی آتشفشانی رسوبی سوریان است. در این مجموعه کانی‌های گرافیت (بیش از ۵۰٪)، همراه با کانی‌های کوارتز، مسکوویت، کلینوکلر، آلبیت، زیرکن و ایلمنیت، کانسنگ گرافیت را تشکیل می‌دهند.

فاصله بین صفحه‌ای بلورین، مقدار ۳٫۳۵ آنگستروم (d: ۳٫۳۵Å) و وجود قله واضح در جابه‌جایی رامان تقریباً cm^{-1} ۱۵۸۷ بلوری شدن کامل کانی گرافیت در این مجموعه را نشان می‌دهد و باعث بالا رفتن قیمت کانسنگ گرافیت، در بازار جهانی عرضه این ماده معدنی می‌شود. فاصله‌ی d کمتر از ۳٫۳۵ آنگستروم برای ۲ نمونه از گرافیت شیست‌های منطقه با شرایط قرارگیری این مجموعه در پهنه‌ی دگرگونی – ماگمایی سنندج – سیرجان و عملکرد تنش‌های یک‌جانبه همخوانی دارد.

نسبت‌های R_1 و R_2 رامان نمونه‌های گرافیت به ترتیب ۱٫۶۶ تا ۲٫۰۹ و ۰٫۷۴ تا ۰٫۷۷ اندازه‌گیری شدند و میانگین دمای دگرگونی در منطقه، ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تعیین شد که با شرایط دمایی رخساره‌ی دگرگونی شیست سبز همخوانی دارد (شکل ۶).

قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و تشکر خود را از سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی شمال غرب کشور مرکز تبریز، به‌دلیل تجزیه‌ی نمونه‌ها به روش پراش پرتو ایکس ابراز می‌دارند. همچنین از مدیریت محترم و کارکنان زحمت‌کش معدن مس جیان، به ویژه جناب آقای عباسی و مهندس بلوچی به خاطر همکاریشان سپاسگزاریم.



شکل۶ تعیین دمای دگرگونی الف- با استفاده از نسبت R_1 رامان ب – با استفاده از نسبت R_2 رامان.

مراجع

[1] Balan A., Kumar R., Boukhicha M., Beyssac O., Bouillard J.C., Taverna D., Sacks W., Marangolo M., Lacaze E., Gohler R., Escoffier W., Poumirol J.M., Shukla A., *"Anodic bonded graphene"*, J Phys D ApplPhys, (2010) 43:374013.

[2] Crossley P., *"Graphite: High-tech supply sharpens up"*, Industrial Minerals (2000) 398:31-47.

[3] Krauss U.H., Schimdt H.W., Taylor A.T., Sutphin D.M., *"International Strategic Minerals Inventory Summary Report – Natural Graphite"*, US Geological Survey Circular (1989) 930-H.

[4] Luque F.J. Huizeng J.M., Crespo-Feo E., Wada H., Ortega L., Barrenchea, J.F., *"Vein graphite deposits: geological settings, origin, and economic significance"*, Miner Deposita (2013) DOI 10.1007/s00126-013-0489-9.

[5] Wopenka B., Pasteris J.D., *"Structural*

[12] Okyama-Kusunsose Y., Itaya T., *"Metamorphism of carbonaceous material in the Tono contact aureole, Kitakami Mountains, Japan",* Journal of Metamorphic Geology, (1987) 5 121 - 139.

[13] Rouzaud J.N., Guechati N., Kister J., Conrad J., *"Structural characterization of coalification: Example of Gironville Borehole"*, Bulletin de la Societe geologique de Frace (1991) 162, 201 – 209.

[14] Midner D. F. R., Carpenter J.M., *"On the short range atomic structure of non-crystalline carbon",* Journal of non-crystalline Solids, (1982) 47 391-402.

[15] Rahl J., Anderson K., Brandon M., Fassoulas C., *"Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete"*, Greece. Earth and Planetary Science Letters (2005) 240 (2005) 339–354

[16] Beyssac F., Brunet J.P., Petitet B., Goffe´ J.N., Rouzaud J.N., *"Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature",* Eur. J. Mineral. 15 (2003) 937–951.

[17] Beyssac B., Goffe C., Chopin J.N., Rouzaud *"Raman spectra of carbonaceous material in metasediments; a new geothermometer",* J. Metamorph (2002) Geol. 20 859–871.

characterization of kerogens to granulite-facies graphite - applicability of Raman microprobe spectroscopy", American Mineralogist, (1993) 78 533-557.

[6] Landis C.A., *"Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks",* Contr Mineral and Petrol, (1971). 30, 34-45.

[7] Kalyoncu R.S., *"Graphite"*, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, (1998) pp 34.1-34.3.

[8] Alavi M., *"Structures of the Zagros Fold-Thrust belt in Iran",* American Journal of Science 13 (2007) 1064–1095.

[9] Sheikholeslami M.R., Pique A., Mobayen P., Sabzehei M., Bellon H., Emami M.H., *"Tectono-metamorphic evolution of the Neyriz metamorphic complex,Quri-Kor-e-Sefid area (Sanandaj-Sirjan Zone, SW Iran)"*, Journal of Asian Earth Sciences., (2008) 31 pp 504–521.

[10] Sarkarinejad Kh., Azizi A., *"Slip partitioning and inclined dextral transpression along the Zagros Thrust System, Iran"*, Journal of Structural Geology, (2008) 30 pp 116-136.

[11] Asadi S., Moore F., Fattahi N. *"Fluid inclusion and stable isotope constraints on the genesis of the Jian Cu deposit, Sanandaj-Sirjan metamorphic zone, Iran",* Geofluid (2013) 13 pp 66 – 81.